

Sintesis, Karakterisasi Nanopartikel Magnetit, Mg/Al NO₃ –Hidrotalsit dan Komposit Magnetit-Hidrotalsit

Fajar Indah Puspita Sari

Jurusan Kimia, Universitas Bangka Belitung, Jl. Kampus Terpadu UBB, Kel. Balunijuk, Kec. Merawang,
Kabupaten Bangka, Kepulauan Bangka Belitung 33172

Email: fajar-indah@ubb.ac.id

Received: December 2016; Revised: Maret 2017; Accepted: Mei 2017; Available Online: Mei 2017

Abstrak

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi magnetit, Mg/Al NO₃- hidrotalsit dan komposit magnetit- hidrotalsit. Hasil karakterisasi XRD dan FTIR ketiga senyawa ini, digunakan untuk melihat konformasi magnetit dalam struktur hidrotalsit melalui perbandingan spectra dan perbandingan rumus molekul. Diperoleh bahwa nanopartikel magnetit (10-20 nm) terdispersi pada kisi oktahedral hidrotalsit pada komposit magnetit-hidrotalsit. Identifikasi posisi partikel magnetit pada struktur hidrotalsit sangat berguna dalam menentukan aplikasi komposit pada berbagai bidang, terutama yang melibatkan sifat penukaran ion dari hidrotalsit.

Kata kunci: Hidrotalsit, komposit, magnetit, sintesis.

Abstract

Synthesis and characterization magnetite, Mg/Al NO₃- hydrotalcite and magnetite-hydrotalcite have been done. The XRD and FTIR characterization result from third compound is used to assess the conformation of magnetite in the structure of hydrotalcite by comparison of spectra. Obtained that magnetite nanoparticles (10-20 nm) dispersed on octahedral lattice of hydrotalcite. The position investigation of magnetite particles in the hydrotalcite structure is very useful to determining applications of this composite in various fields, especially that involve ion exchange feature from hydrotalcite.

Keywords: composite, hydrotalcite, magnetite, synthesis.

DOI: <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.4526>

1. PENDAHULUAN

Magnetit (Fe₃O₄) merupakan oksida besi campuran yang terbentuk dari reaksi antara oksida besi(II) dan besi(III) dimana hasil pencampuran ini memberikan sifat yang unggul dibandingkan oksida besi (II) dan oksida besi (III) masing-masing. Keunggulan yang dimiliki magnetit dibandingkan oksida besi adalah sifat magnetiknya yang lebih kuat, hal ini yang menyebabkan magnetit populer dikalangan material sains maupun material terapan. Magnetit banyak dimanfaatkan diberbagai bidang pemisahan, biokimia (Deng *et al.*, 2010) material penyimpan data, material

pengontras, targeting obat, *Magnetic Resonance Imaging (MRI)* dan terapi kanker (Takayanagi *et al.*, 2007). Berbagai metode telah digunakan untuk memperoleh magnetit dalam ukuran nano, hal ini bertujuan untuk mendapatkan sifat superparamagnetik yang unik dari nanomagnetit. Lu, *et al* (2007) telah melakukan perbandingan berbagai metode dalam sintesis nano partikel magnetit yaitu metode kopresipitasi, dekomposisi termal, mikroemulsi, dan metode hidrotermal, secara umum tidak ada metode yang paling baik dalam sintesis magnetit, karena setiap metode memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Metode kopresipitasi merupakan

metode yang paling mudah dilakukan dan memberikan hasil tinggi, sehingga metode ini banyak dipakai dalam sintesis nanomaterial magnetit.

Hidrotalsit atau sering dikenal sebagai *Layered double hydroxides* (LDH) mempunyai rumus umum: $[M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$ dengan M^{2+} dan M^{3+} masing-masing adalah logam bervalensi dua dan tiga, n adalah fraksi $\text{mol } M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ dan A adalah anion penyeimbang antar lapisan (Kukkapdapu *et al.*, 1996). Hidrotalsit merupakan material yang memiliki sifat biokompatibel, sehingga penggunaannya dalam bidang farmasi cukup luas. Hidrotalsit banyak juga dimanfaatkan sebagai adsorben, katalis dan material penukar anion.

Beberapa tahun belakangan, komposit magnetit-hidrotalsit sebagai material serbaguna sebagai penghantaran dan targeting obat (Ay *et al.*, 2009), adsorben (Ardyanti and Santosa, 2016) dan katalis mulai banyak dikembangkan. Keberadaan partikel magnetit dalam struktur lapis hidrotalsit perlu dipelajari guna mendukung aplikasi yang tepat dari material komposit tersebut terutama yang memanfaatkan sifat penukaran ion atau lapis ganda hidrotalsit. Sejauh ini masih jarang yang mempelajari karakterisasi magnetit berukuran nano dan keberadaannya didalam struktur hidrotalsit. Oleh karena itu perlu dilakukan studi sintesis dan karakterisasi tertentu yang dapat menunjukkan keberadaan partikel magnetit dalam struktur hidrotalsit.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Instrumen yang digunakan dalam analisis hasil adalah spektrometer serapan atom (AAS Aspect Cs 1.3.0, Analytik Jena), difraktometer sinar-X (XRD, Shimadzu S-6000), spektrofotometer inframerah (FTIR, Shimadzu Prestige-21), *Transmission Electron Microscope* (TEM JEOL- 1400).

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck), NaOH (Merck), HNO_3 (Merck), NH_4OH (Merck) semua bahan adalah *reagen grade*, dan gas nitrogen (PT. Samator Indonesia).

Sintesis Nanopartikel Magnetit

Magnetit disintesis melalui metode kopresipitasi. Sebanyak 2.78 gram $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dilarutkan dalam 10 mL akuabides dicampurkan dengan 2.705 gram $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ yang dilarutkan dalam 10 mL akuabides. Larutan dipanaskan pada temperatur 50 °C sambil diaduk dengan stirrer. Larutan ammonia 3.5 M ditambahkan secara bertetes-tetes hingga pH 11 dan terbentuk endapan hitam dalam larutan. Endapan terus diaduk selama 90 menit. Endapan disaring dan dikeringkan dalam oven selama 2 jam dengan temperatur 60 °C.

Sintesis Magnetit-Hidrotalsit

Mg/Al NO_3 hidrotalsit disintesis dengan perbandingan mol Mg:Al = 2:1 dengan melarutkan sebanyak 7.69 gram $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan 3.75 gram $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dan diaduk selama 15 menit. Kedalam larutan ditambahkan serbuk magnetit dengan perbandingan Fe/ Mg^{2+} = 1: 10. Filtrat direaksikan dengan NaOH sambil diaduk dengan pengaduk magnet dan dialiri gas nitrogen. Reaksi dilakukan pada pH 9. Campuran dikenai perlakuan hidrotermal dalam bejana teflon pada temperatur 100 °C selama 15 jam.

Padatan hidrotalsit yang diperoleh dipisahkan dengan sentrifugasi selama 15 menit (laju 3500 rpm). Endapan kemudian dicuci hingga netral. Padatan dikeringkan dalam oven dengan temperatur 80 °C selama 20 jam.

Sintesis Hidrotalsit

Hidrotalsit pembanding disintesis dengan metode yang serupa dengan sintesis magnetit-hidrotalsit. Perbedaan hanya terdapat pada ada dan tidaknya penambahan partikel magnetit pada proses sintesis. Perbandingan mol Mg/Al yang digunakan adalah 2:1. Sebanyak 7,69 gram $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan 3.75 gram $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dilarutkan dan diaduk selama 15 menit. Larutan direaksikan dengan NaOH sambil diaduk dengan pengaduk magnet dan dialiri gas nitrogen selama proses sintesis. Reaksi dilakukan pada pH 9. Campuran dikenai perlakuan hidrotermal dalam bejana teflon pada temperatur 100 °C selama 15 jam. Larutan kemudian disentrifus dan dipisahkan dari larutannya, kemudian dikeringkan dengan oven dengan temperatur 80 °C selama 20 jam.

Penentuan Rumus Empiris Senyawa Hasil Sintesis Analisis Kandungan Logam Menggunakan AAS

Sebanyak 50 mg magnetit-hidrotalsit dilarutkan dalam HNO₃ 0.1 M sebanyak 10 mL. Kemudian larutan diencerkan hingga volume 100 mL. Larutan hasil merupakan larutan uji untuk logam Al. Untuk pembuatan larutan uji logam Mg, sebanyak 1 mL larutan sampel Al diencerkan kembali hingga 100 mL. Pembuatan larutan standar Al³⁺ dilakukan dengan melarutkan 0.14 gram aluminium nitrat Al(NO₃)₃.9H₂O dengan akuabides sampai volume 100 mL sehingga diperoleh larutan Al³⁺ 100 ppm. Larutan diencerkan hingga diperoleh larutan standar dengan variasi konsentrasi 20, 40, 60, 80 dan 100 ppm. Pembuatan larutan standar Mg²⁺ dilakukan dengan melarutkan 0.03 gram magnesium nitrat dalam akuabides hingga volume 100 mL sehingga diperoleh larutan Mg²⁺ konsentrasi 25 ppm. Larutan stok kemudian diencerkan hingga diperoleh konsentrasi 0,25; 0,5; 1; 1,5 dan 2 ppm.

Analisis H₂O Bebas

Mg/Al NO₃ hidrotalsit sebanyak 0.2 gram dipanaskan dalam kurs porselin selama 3 jam pada temperatur 110 °C. Hasil pemanasan ditimbang dengan neraca analitik. Selisih berat sampel sebelum dan setelah pemanasan menunjukkan kuantitas H₂O bebas dalam sampel.

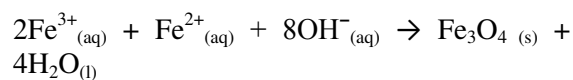
Analisis H₂O Kristal

Hasil penimbangan pada analisis H₂O bebas dianaskan kembali selama 3 jam pada temperatur 180 °C. Selisih berat sampel menunjukkan kuantitas H₂O kristal dalam produk Mg/Al NO₃ hidrotalsit.

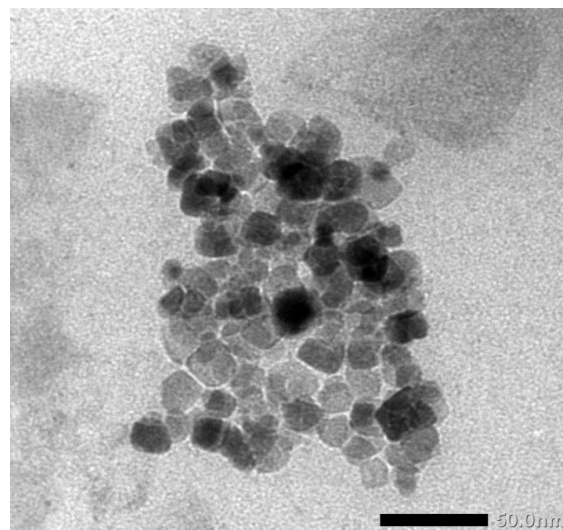
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Nanopartikel Magnetit

Sintesis nanopartikel magnetit berhasil dilakukan melalui metode kopresipitasi dengan rasio molar Fe³⁺/Fe²⁺ = 2 menggunakan agen pengendap larutan NH₄OH 3.5 M. Pemilihan pH larutan didasarkan pada metode yang digunakan, pada metode kopresipitasi pengendapan partikel Fe₃O₄ terjadi pada rentang pH 10-11. Reaksi yang menggambarkan pembentukan partikel Fe₃O₄ dituliskan sebagai:



Gambar TEM dari magnetit hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 1. Ukuran partikel magnetit berdasarkan data TEM menunjukkan kisaran 10-20 nm. Ukuran nanometer yang diperoleh pada hasil sintesis magnetit dapat dicapai melalui kontrol konsentrasi basa pengendap dan kontrol temperatur larutan serta penambahan basa secara bertahap selama proses sintesis. Bentuk partikel magnetit hasil sintesis tidak seragam, namun umumnya bulat. Bentuk partikel yang tidak seragam diakibatkan karena dalam proses sintesis tidak digunakan templat, seperti sintesis nanopartikel pada umumnya.



Gambar 1. TEM nanopartikel magnetit

Sintesis Magnetit-Hidrotalsit

Sintesis hidrotalsit-magnetit telah dilakukan melalui metode kopresipitasi-hidrotermal dengan rasio Mg/Al dalam hidrotalsit = 2/1 dan Mg/Fe = 10. Sebagai pembandingan dilakukan pula sintesis Mg/Al hidrotalsit tanpa magnetit menggunakan metode yang sama. Produk magnetit, magnetit-hidrotalsit dan hidrotalsit dikarakterisasi menggunakan XRD. Difraktogram senyawa hasil sintesis disajikan dalam gambar 2.

Gambar 2 (a) merupakan hasil analisis XRD untuk senyawa magnetit sebelum dikompositkan dengan hidrotalsit. Difraktogram tersebut menunjukkan tiga puncak utama pada 2θ 35.54; 62.717 dan

30.17 yang bersesuaian dengan JCPDS No. 75-0033 yang mengkonfirmasi bahwa partikel yang terbentuk adalah benar magnetit.

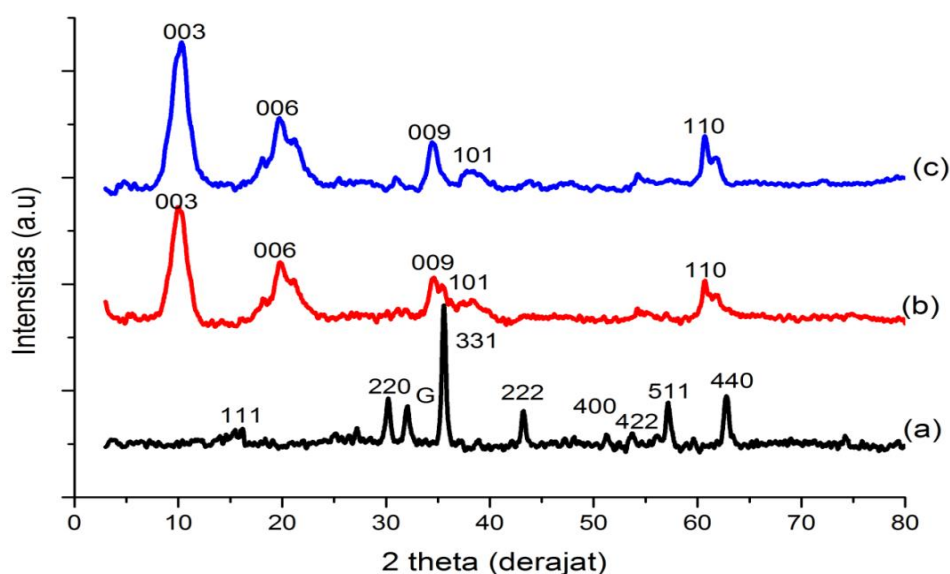
Gambar 2 (b) merupakan difraktogram magnetit-hidrotalsit produk utama penelitian ini, kemudian dibandingkan dengan difraktogram 2(a) (magnetit) dan 2(b) (hidrotalsit). Anion nitrat pada antar lapisan hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit ditunjukkan dengan nilai $d_{003} = 8.717 \text{ \AA}$ (hidrotalsit) dan $d_{003} = 8.771 \text{ \AA}$ (magnetit-hidrotalsit) yang muncul pada 2θ 10.14° dan 10.08° . Nilai ini memiliki kemiripan dengan nilai d_{003} hidrotalsit yang diperoleh peneliti lain yaitu 8.76 \AA (Roto *et al.*, 2006) dan 8.79 \AA (Cavani *et al.*, 1991). Peneliti lain menyebutkan bahwa nilai d_{003} untuk hidrotalsit dengan anion nitrat 8.83 \AA (Isyana., 2007) dan 8.9 \AA (Yang *et al.*, 2003). Dengan demikian, dari berbagai referensi tersebut dapat disimpulkan bahwa anion yang terbentuk dalam antar lapisan hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit hasil sintesis adalah nitrat.

Nilai parameter kisi dari hidrotalsit yaitu $a = 3.049 \text{ \AA}$ dan $c = 26.15$. Pada magnetit-hidrotalsit $a = 3.05 \text{ \AA}$ dan $c = 26.31$. Hasil ini memiliki kemiripan dengan nilai JCPDS No. 14-0191 (Mg/Al CO_3^{2-} hidrotalsit) $a = 3.070 \text{ \AA}$ dan $c = 23.23 \text{ \AA}$. Chang *et al.*, (2010) menyatakan bahwa nilai parameter untuk magnetit- Mg/Al CO_3 hidrotalsit adalah $a = 3,05 \text{ \AA}$ dan $c = 23,14 \text{ \AA}$. Chen *et al.* (2012) menyatakan nilai parameter untuk Zn/Cr hidrotalsit dengan anion nitrat sebesar $a =$

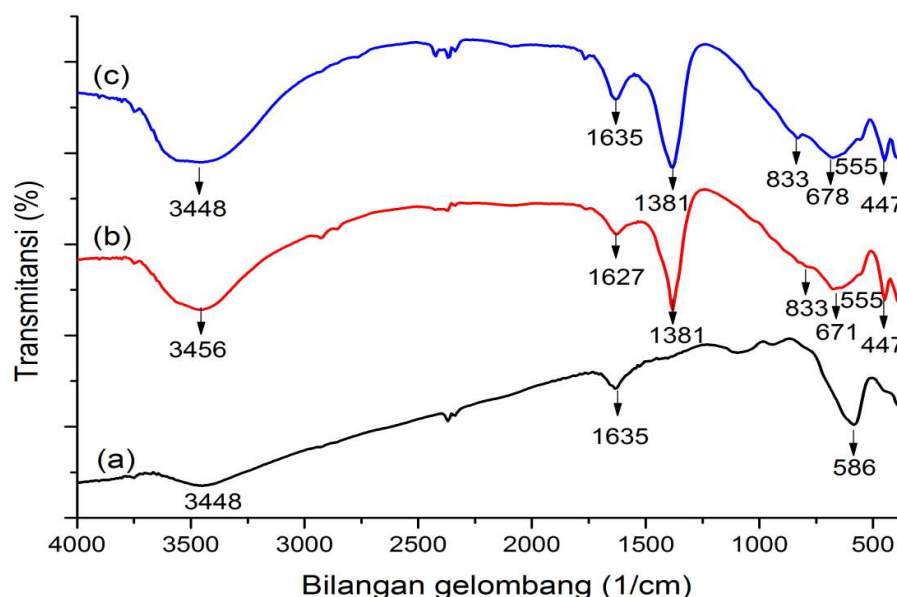
2.977 \AA dan $c = 26.84 \text{ \AA}$. Nilai parameter kisi yang hampir serupa untuk hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit serta kemiripan dengan referensi yang ada, menyatakan bahwa nano partikel magnetit tidak berada pada antarlapis struktur hidrotalsit.

Pada hasil penelitian ini terjadi fenomena yang menunjukkan tidak terdapatnya puncak-puncak difraktogram karakteristik magnetit pada material magnetit-hidrotalsit setelah dikompositkan. Hilangnya puncak difraktogram magnetit pada magnetit-hidrotalsit disebabkan karena partikel magnetit terdispersi secara sempurna dalam kisi oktahedral hidrotalsit. Wang *et al.* (2010) melakukan sintesis magnetit fluoresens (Mg-Al-Eu) Fe hidrotalsit dengan anion CO_3^{2-} dan NO_3^- melalui penukaran ion dan mendapati bahwa partikel Fe dan Eu tidak terdeteksi pada pola difraktogram hidrotalsit, sehingga disimpulkan bahwa partikel Fe dan Eu terdispersi pada kisi oktahedral hidrotalsit.

Keberadaan anion nitrat pada antar lapisan hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit dikonfirmasi dengan data FTIR. Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan untuk sampel magnetit, magnetit-hidrotalsit dan hidrotalsit. Spektra hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit keduanya menunjukkan serapan kuat dan tajam pada bilangan gelombang 1381 cm^{-1} , yang mengkonfirmasi bahwa terdapat anion nitrat pada antarlapis hidrotalsit maupun magnetit-hidrotalsit



Gambar 2. Difraktogram (a) Magnetit; (b) Magnetit-hidrotalsit dan (c) Hidrotalsit



Gambar 3. Spektrogram FTIR (a) magnetit; (b) magnetit-hidrotalsit dan (c) hidrotalsit

Tabel 1. Bilangan gelombang hasil analisis IR

Gugus fungsi	Referensi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		
		Magnetit	Magnetit-Hidrotalsit	Hidrotalsit
Uluran OH	3400 ^a ; 3456 dan 3464 ^b	3448	3456	3448
Tekukan OH	1633 ^b	1635	1628	1635
Uluran N≡O	1385 ^a ; 1384 dan 826 ^c	-	1381	1381
M-O	550, 666 ^c	-	555, 671	555, 678
Mg ₂ -Al-LDH	447 ^c	-	447	447
Fe-O	570 dan 439 ^c	570, 439	-	-

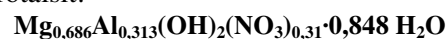
^aWang *et al.* (2010); ^bChang *et al.* (2010); ^cAy *et al.* (2009)

Hasil penelitian ini juga menunjukkan vibrasi ulur gugus hidroksi pada lapisan hidrotalsit ditunjukkan oleh bilangan gelombang 3448 cm⁻¹ (hidrotalsit) dan 3441 cm⁻¹ (magnetit-hidrotalsit). Keberadaan molekul air pada antar lapisan hidrotalsit ditunjukkan pula oleh pita serapan pada bilangan gelombang 1627 cm⁻¹. Vibrasi Mg-OH ditunjukkan pada bilangan gelombang 671 cm⁻¹. Vibrasi ulur Al-OH ditunjukkan oleh bilangan gelombang 555 cm⁻¹. Mg-O-Al ditunjukkan pada bilangan gelombang 447 cm⁻¹. Spektrogram FTIR dari senyawa magnetit, magnetit-hidrotalsit dan hidrotalsit disajikan dalam gambar 3 dan data panjang gelombang hasil analisis FTIR untuk ketiga sampel tersebut beserta referensi pendukung secara ringkas disajikan dalam tabel 1.

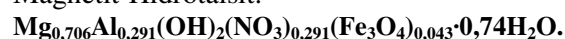
Dilakukan analisis kandungan logam menggunakan *Atomic Adsorption Spectroscopy*

(AAS), analisis kandungan H₂O bebas dan H₂O kristal untuk menentukan rumus molekul. Penentuan ini dilakukan pada sampel hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit, kemudian dibandingkan. Berdasarkan hasil analisis dan perhitungan maka diperoleh rumus senyawa hasil sintesis sebagai berikut.

Hidrotalsit:



Magnetit-Hidrotalsit:



Hasil perhitungan rumus empiris menunjukkan, tidak terdapat perbedaan rasio logam Mg/Al maupun anion nitrat secara signifikan antara hidrotalsit dan magnetit-hidrotalsit. Dapat dikatakan bahwa keberadaan logam besi dalam bentuk Fe₃O₄ tidak

mensubstitusi logam bivanen dan trivalen pada struktur hidrotalsit. Hal ini memperkuat data yang diperoleh melalui analisis XRD yang telah dibahas sebelumnya bahwa keberadaan nano partikel magnetit terdistribusi pada kisi oktahedral hidrotalsit. Dengan demikian, konformasi nano partikel magnetit yang terdispersi pada kisi oktahedral hidrotalsit. Konformasi ini tidak akan mengganggu sifat penukaran ion dari hidrotalsit, sehingga material komposit magnetit-hidrotalsit akan memiliki sifat penukaran ion yang kurang lebih sama dengan hidrotalsit.

4. SIMPULAN

Sintesis nanopartikel magnetit dan magnetit- hidrotalsit telah berhasil dilakukan melalui metode kopresipitasi hidrotermal. Untuk mempelajari keberadaan partikel magnetit dalam struktur komposit magnetit-hidrotalsit dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan analisis perbandingan difraktogram magnetit, magnetit-hidrotalsit dan hidrotalsit, hasil analisis dan kajian menunjukkan bahwa partikel magnetit terdispersi pada kisi oktahedral hidrotalsit. Hasil ini dapat digunakan untuk memperkirakan sifat penukaran ion dari komposit magnetit-hidrotalsit.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardhyani LI, Santosa SJ. 2016. Synthesis of Magnetite-Mg/Al hydrotalcite and its application as adsorbent for navy blue and yellow F3G Dyes. *Proc. Eng.* 148: 1380-1387.
- Ay AN, Zumreoglu-Karan B, Temel A, Rives V. 2009. Bioinorganic magnetic core-shell nanocomposites carrying antiarthritic agents: intercalation of ibuprofen and glucuronic acid into Mg/Al-Layered double hydroxides supported on magnesium ferrite. *Inorg. Chem.* 48: 8871-8877.
- Cavani F, Trivio F, Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anion clay: preparation, properties and application. *Catal. Today.* 11: 173-301.
- Chang Q, Zhu L, Luo Z, Lei M, Zhang S, Tang H. 2010. Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride. *Ultrason. Sonochem.* 18: 553-561.
- Chen D, Li Y, Zhang J, Li W, Zhou J, Shao L, Qian G. 2012. Efficient removal of dyes by a novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnCr}$ -layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. *J. Hazard. Mater.* 234: 152-160.
- Isyana NA. 2007. Kajian adsorpsi Cr(III) dalam limbah sintetik dan limbah industri penyamakan kulit dengan adsorben Zn/Al hydrotalcite. [Skripsi]. Yogyakarta (ID): FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Kukkadapu RK, Witkowaski MS, Amonette JE. 1996. Synthesis of a low-carbonate high-charge hydrotalcite-like compound of ambient pressure and atmosphere. *J Chem and Mater.* 9: 417-419.
- Lu A, Salabas EL, Schuth F. 2007. Magnetic Nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 1222-1244.
- Roto Tahir I, Mustofa M. 2006. *Penyusunan Bahan Biomaterial*, Program Penelitian dan Pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi: Analisis Pengembangan Litbangrap Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nano. Jurusan Kimia FMIPA UGM bekerja sama dengan Deputi Pengembangan Riset IPTEK Kementrian Negara Riset dan Teknologi, Yogyakarta.
- Yang JF, Zhou ZT. 2008. Use of spray technique to prepare Ni/Al layered double hydroxides. *J. Alloys Compd.* 473: 458-461.
- Y Deng, D Qi, C Deng, X Zhang, D Zhao. 2008. Superparamagnetic highmagnetization microspheres with an $\text{Fe}_3\text{O}_4.2\text{SiO}_2$ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins. *J. Am. Chem. Soc.* 130: 28-29
- Wang J, Zhou J, Li Z, Liu Qi, Yang P. 2010. Design of magnetic and fluorescent Mg-Al layered double hydroxide by introducing Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles and Eu^{3+} Ions for Intercalation of Glycine, *Mater. Res. Bull.*, 45, 640-645.